

von Wasser aus Mandelsäureamid und Benzaldehyd entstandenes, voraussichtlich nach der Formel $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CO \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ zusammengesetztes Condensationsproduct ist. In der alkoholischen Mutterlauge fanden Helen Abbott Michaël und John Jeanprêtre in untergeordneter Menge das bei 132° schmelzende Mandelsäureamid. Denselben Schmelzpunkt beobachteten sie auch bei Darstellung des Amids nach den Angaben Biedermann's.

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. F. Tiemann habe ich die im hiesigen Institute früher zur Erlangung des Mandelsäureamids angestellten Versuche wiederholt und bei der Einwirkung von rauchender Salzsäure auf Mandelsäurenitril ebenfalls die Bildung des bei 194° schmelzenden Condensationsproductes $C_{13}H_{13}NO_2$ beobachtet (eine Stickstoffbestimmung ergab 6.34 pCt. Stickstoff, gegenüber der Theorie 5.90). Von dem eigentlichen Mandelsäureamid habe ich in den Mutterlaugen des Condensationsproductes nur geringe Mengen aufzufinden vermocht. Die oben mitgetheilten analytischen Ergebnisse deuten darauf hin, dass das Mandelsäureamid unter den von Tiemann und Friedländer inne gehaltenen Versuchsbedingungen in grösserer Menge entstanden ist. Die unzutreffende Schmelzpunktsangabe dieser Experimentatoren dürfte daher rühren, dass der Schmelzpunkt von einer ersten Krystallisation genommen und die Analyse mit späteren Krystallisationen ausgeführt worden ist.

Die Wiederholung des Biedermann'schen Versuchs führte ebenfalls zu dem Mandelsäureamid vom Schmelzpunkt 132° . Die Angabe Biedermann's, dass das von ihm erhaltene Mandelsäureamid bei 190° schmelze, muss auf einem Druckfehler beruhen, da sich unter den von diesem Autor nachgelassenen Präparaten auch Mandelsäureamid, aus dem oben erwähnten α -Lacton dargestellt, vorfand, welches den richtigen Schmelzpunkt, 132° , zeigte.

321. E. Schulze: Zur Kenntniss des β -Galactans.

(Eingegangen am 11. Juli.)

Den Namen β -Galactan hat E. Steiger¹⁾ einem von ihm in meinem Laboratorium untersuchten Kohlenhydrat gegeben, welches beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Galactose liefert; dasselbe findet sich in dem Samen der Lupine, wahrscheinlich auch noch in anderen Leguminosensamen²⁾, vor. Eine erneute Untersuchung

¹⁾ Diese Berichte XIX, 827, sowie Zeitschr. f. physiolog. Chemie 11, 373, vgl. auch Landwirthsch. Versuchsstationen 36, 417.

²⁾ Vgl. Landwirthsch. Versuchsstationen 39, 300.

dieses Kohlenhydrats war besonders deshalb erforderlich, weil bisher noch nicht festgestellt war, welche Glucosën dasselbe bei der Inversion neben Galactose liefert¹⁾; auch lässt sich auf Grund der früher erhaltenen Ergebnisse nicht mit völliger Sicherheit behaupten, dass es verschieden von der inzwischen von A. von Planta und mir²⁾ untersuchten Stachyose sei. Beide Körper besitzen nämlich ungefähr das gleiche Drehungsvermögen und liefern bei der Oxydation durch Salpetersäure ungefähr die gleichen Schleimsäure-Mengen. Allerdings ist die Stachyose ein krystallinischer Körper, während das β -Galactan nicht in Krystallform erhalten wurde; doch war letzteres vielleicht nur durch Zufälligkeiten bedingt. Auch konnten die bei der Elementaranalyse der beiden Kohlenhydrate erhaltenen Resultate, aus denen für das β -Galactan die Formel $C_6H_{10}O_5$, für die Stachyose dagegen die Formel $C_{18}H_{32}O_{16}$ oder ein Multiplum derselben abgeleitet worden ist, nicht als ein völlig sicherer Beweis für die Verschiedenheit der beiden Körper angesehen werden; denn es war auf das Resultat vielleicht von Einfluss, dass E. Steiger die für die Analyse verwendeten β -Galactan-Proben vorher bei 115° getrocknet hat, während sich die für die Zusammensetzung der Stachyose angegebenen Zahlen auf ein nur bei 103—104° getrocknetes Präparat beziehen.

Als Material für die Darstellung des β -Galactans benutzte ich entschälte Lupinensamen. Ich extrahirte dieselben nicht, wie es von Steiger geschah, mit verdünntem Weingeist, sondern mit Wasser; bei der Reinigung der Extracte und bei der Abscheidung des β -Galactans aus denselben verfuhr ich aber im Wesentlichen nach den von Steiger gemachten Angaben. Durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Wiederausfällen mittelst Weingeistes gereinigt, zeigte das β -Galactan die von Steiger angegebenen Eigenschaften; es bildete eine rein weisse amorphe Masse, sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in starkem Weingeist, erst nach dem Erhitzen mit Säuren die Fehling'sche Lösung reducierend, beim Erhitzen mit Salpetersäure viel Schleimsäure liefernd; auch das spezifische Drehungsvermögen der wässrigen Lösung entsprach der von Steiger gemachten Angabe.

Nach den Versuchen Pohls³⁾ werden die meisten colloïden Kohlenhydrate durch Zusatz von gewissen Salzen, z. B. von Natriumsulfat, Natriumphosphat, Magnesiumsulfat und Ammoniumsulfat, aus ihren Lösungen ausgefällt. Durch keines dieser Salze konnte ich beim β -Ga-

¹⁾ Aus der Schleimsäure-Ausbeute, welche man bei der Oxydation des β -Galactans durch Salpetersäure erhält, ist der Schluss zu ziehen, dass nur die Hälfte des bei der Inversion dieses Kohlenhydrats sich bildenden Glucose-Gemenges aus Galactose besteht.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 1692 und XXIV, 2705.

³⁾ Zeitschr. f. physiolog. Chemie 14, 154.

lactan eine Fällung hervorbringen. Spricht dieses Resultat dafür, dass der genannte Körper nicht zu den colloïden Substanzen gehört, so vermochte ich doch denselben nach den bei der Stachyose zum Ziele führenden Methoden¹⁾ nicht in Krystallform überzuführen; er ist also, falls er überhaupt zu krystallisiren vermag, doch nur sehr schwierig zum Krystallisiren zu bringen. Von der Stachyose unterscheidet er sich ferner nicht nur dadurch, dass er beim Kochen seiner wässrigen Lösung mit Strontiumhydrat in Form einer Strotianverbindung ausgefällt wird (was bei der Stachyose nicht gelingt), sondern auch durch die Beschaffenheit seiner Inversionsproducte. Während die Stachyose bei der Inversion Galactose, Fruchtzucker und Traubenzucker liefert, konnte ich unter den bei Inversion des β -Galactans entstehenden Producten nach den von A. von Planta und mir (loc. cit.) auf die Stachyose und früher schon von Tollens und Hädicke²⁾ auf die Raffinose angewendeten Verfahren neben Galactose noch Fruchtzucker, nicht aber Traubenzucker³⁾, nachweisen. Dass aber das β -Galactan bei der Inversion neben Galactose und Fruchtzucker mindestens noch eine andere Glucose liefert, ist aus den Resultaten zu schliessen, welche bei gleichzeitiger Untersuchung der invertirten Lösungen auf ihr Reductions- und ihr Drehungs-Vermögen erhalten wurden. Es ist darüber Folgendes zu sagen: Nach Versuchen, welche Dr. E. Winterstein auf meine Veranlassung ausführte, lässt sich das β -Galactan durch eine Säuremenge, welche zur Inversion des Rohrzuckers ausreicht, nicht vollständig invertiren; man muss dazu stärkere Säure anwenden. Dass dabei ein Theil des bei der Inversion entstehenden Fruchtzuckers zerstört werden würde, war im Hinblick auf die geringe Widerstandsfähigkeit dieser Zuckerart gegen Säuren zu erwarten. Das Resultat entsprach dieser Erwartung. Das β -Galactan lieferte bei $1\frac{1}{2}$ stündigem Kochen mit $\frac{1}{3}$ Normal-Salzsäure die grösste Glucosemenge; die letztere betrug aber nur ungefähr 80 pCt. von derjenigen Quantität, welche nach der Theorie aus dem β -Galactan entstehen kann. Das Deficit muss wohl hauptsächlich auf die Zersetzung eines Theils des Fruchtzuckers zurückgeführt werden⁴⁾. Die im obigen Versuch erhaltene Zuckerlösung hätte nun, falls bei der Inversion des β -Galactans nur Galactose und Fruchtzucker

¹⁾ Vgl. in Betreff derselben diese Berichte XXIII, 1693.

²⁾ Ann. Chem. 238, 308.

³⁾ Ich bemühte mich, Zuckersäure aus den Producten zu isoliren, welche bei der Oxydation des β -Galactans sowie des bei Inversion des letzteren erhaltenen Glucose-Gemenges durch Salpetersäure entstanden, erhielt dabei aber negative Resultate.

⁴⁾ Doch kann auch die von Wohl (diese Berichte XXIII, 2084) beobachtete Erscheinung der »Reversion« mitgewirkt haben.

entstehen, nur schwach rechts drehend sein können. Da nämlich die Hälfte des aus dem β -Galactan sich bildenden Glucosegemenges aus Galactose besteht¹⁾, so hätte jene Zuckerlösung, im Falle der Richtigkeit obiger Voraussetzung, Galactose und Fruchtzucker ungefähr im Verhältniss von 5:3 enthalten müssen; dann aber hätte sie nur schwach rechtsdrehend sein können. Sie war aber stark rechtsdrehend; und zwar berechnet sich für den darin enthaltenen Zucker $[\alpha]_D = \text{ca.} + 58^{02}$). Dies zwingt zu der Annahme, dass neben Galactose und Fruchtzucker noch eine andere, und zwar eine rechtsdrehende, Zuckerart sich vorfand. Der gleiche Beweis lässt sich noch in etwas anderer Weise führen. Kocht man die Raffinose, welche bei der Inversion gleiche Gewichtsmengen Galactose, Traubenzucker und Fruchtzucker liefert, mit Schwefelsäure gewisser Concentration, so geht ihr Drehungsvermögen auf $+ 21.5^0$ herunter³⁾. Behandelt man das β -Galactan genau in der gleichen Weise mit Schwefelsäure gleicher Concentration, so vermindert sich sein Drehungsvermögen nur bis auf $+ 55^0$. Dies könnte nicht der Fall sein, wenn das β -Galactan bei der Inversion nur Galactose und Fruchtzucker lieferte. Man muss also annehmen, dass neben diesen Zuckerarten mindestens noch eine andere entsteht. Ueber die Beschaffenheit derselben vermag ich aber zur Zeit keine Angaben zu machen. Die Prüfung der Inversionsproducte auf Mannose ergab ein ganz negatives Resultat. Auch Pentosen können sich unter diesen Producten nicht vorfinden; denn das β -Galactan liefert nach dem Verfahren von de Chalmot und Tollens nur Spuren von Furfurol. Es scheint also neben Galactose und Fruchtzucker noch eine Glucose zu entstehen, welche mit den gewöhnlichen Mitteln sich nicht nachweisen lässt.

Da man auf Grund der im Vorigen mitgetheilten Versuchsergebnisse annehmen muss, dass das β -Galactan eine Triose oder ein noch complicirter zusammengesetztes Polysaccharid ist, so erschien es fraglich, ob die demselben bisher gegebene Formel $C_6H_{10}O_5$ als richtig betrachtet werden kann. Wie schon oben erwähnt wurde, hat E. Steiger die für die Analyse bestimmten Galactan-Proben im Luftbade bei 115^0 bis zur Constanz des Gewichts getrocknet; dass aber bei dieser Temperatur die Entwässerung mit beginnender Zersetzung (Anhydrid-Bildung) verbunden ist, konnte im Hinblick auf die an

¹⁾ Wie sich aus der Schleimsäure-Ausbeute berechnen lässt, welche das β -Galactan bei der Oxydation liefert.

²⁾ Aus Gründen, welche hier nicht dargelegt zu werden brauchen, kann das Resultat dieser Bestimmung nur ein approximatives sein.

³⁾ Nach Tollens und Hädicke (loc. cit.).

einigen anderen Kohlenhydraten¹⁾ gemachten Beobachtungen als möglich bezeichnet werden. Für die Richtigkeit dieser Vermuthung sprechen die Resultate einiger Versuche. Ich fand in Uebereinstimmung mit Steiger's Beobachtungen, dass man beim Trocknen des β -Galactans im gewöhnlichen Luftbade Constanz des Gewichts nur bei einer Temperatur von 110—115° erreichen kann, wobei die Substanz sich schon zu bräunen beginnt. Es trat aber, bei viel geringerer Gewichtsabnahme²⁾, Constanz des Gewichts rasch ein, als das β -Galactan bei 100° im Wasserstoffstrom getrocknet wurde. Dabei veränderte sich das Aussehen der Präparate nicht; insbesondere behielten dieselben ihre rein weisse Farbe. Es muss demnach als sehr wahrscheinlich bezeichnet werden, dass die bei 100° im Wasserstoffstrom getrocknete Substanz wasserfrei ist, wenn es auch andererseits nicht ausser dem Bereich der Möglichkeit liegt, dass dieselbe noch ein oder zwei Moleküle Hydratwasser enthält, deren Entweichen erst über 100° bei einer Temperatur stattfindet, bei welcher das β -Galactan sich zu zersetzen beginnt.

Die Elementar-Analyse eines bei 100° im Wasserstoffstrom getrockneten Präparats³⁾, deren Ausführung ich der Gefälligkeit des Hrn. Dr. E. Winterstein verdanke, gab Zahlen, welche der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ oder einem Multiplum derselben entsprechen, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	42.11	41.89	41.91	42.07 pCt.
H	6.43	6.67	6.43	6.82 „
O	51.46	—	—	— „

Es braucht kaum gesagt zu werden, dass nur ein Multiplum der obigen Formel in Betracht kommen kann; denn das β -Galactan ist ja kein Disaccharid, sondern ein Kohlenhydrat von complicirterer

¹⁾ Für die Maltose und für die Stachyose ist nachgewiesen, dass schon bei einer Temperatur von 110° Zersetzung beginnt (vgl. Journ. für Landwirthschaft 1878, 67 und diese Berichte XXIII, 1692). Besonders empfindlich ist in dieser Hinsicht die Raffinose; um in derselben den Krystallwassergehalt richtig bestimmen zu können, muss man sie sehr vorsichtig, zuletzt bis auf 100°, erhitzen (Tollens, Handbuch der Kohlenhydrate, S. 751).

²⁾ Dieselbe betrug nur 7.12 pCt., während das gleiche Präparat bei 110° bis 115° im Luftbade 14.58 pCt. an Gewicht verlor.

³⁾ Dasselbe war durch 7—8 maliges Wiederauflösen in Wasser und Wiederausfällen mittelst Weingeist gereinigt worden. Es enthielt noch 2 pCt. Asche (kein β -Galactan-Präparat konnte bis jetzt ganz von Aschenbestandtheilen befreit werden). Die oben angegebenen Zahlen sind auf aschenfreie Substanz berechnet.

Zusammensetzung. Die Formeln $C_{24}H_{44}O_{22}$ ¹⁾ und $C_{36}H_{66}O_{33}$ können wohl bis auf Weiteres als möglich bezeichnet werden. Diese Formeln gehen in $C_{24}H_{42}O_{21} + H_2O$ und $C_{36}H_{64}O_{32} + H_2O$ über, wenn die bei 100° im Wasserstoffstrom getrockneten Galactanpräparate noch ein Molekül Hydratwasser enthalten.

Bei Bestimmung des spezifischen Drehungsvermögens wurde für ein bei 100° im Wasserstoffstrom getrocknetes Galactanpräparat in 5 procentiger wässriger Lösung bei 22° C. $[\alpha]_D = +138^\circ$ gefunden.

Für die bei 110–115° getrocknete Substanz berechnet sich aus dieser Bestimmung $[\alpha]_D = +150^\circ$. Für drei andere β -Galactanpräparate ist früher in der gleichen Weise $[\alpha]_D = +148.7^\circ$, $+149.8^\circ$ und $+147.2^\circ$ gefunden worden²⁾. Dass diese Zahlen nur geringe Differenzen zeigen, obgleich die bezüglichen Präparate nicht nur nach verschiedenen Methoden³⁾, sondern auch aus verschiedenen Mustern von Lupinensamen dargestellt worden sind, kann wohl als ein Beweis dafür angesehen werden, dass das β -Galactan eine einheitliche Substanz ist. Für diese Annahme spricht auch die Thatsache, dass verschiedene β -Galactanpräparate bei der Oxydation durch Salpetersäure ungefähr die gleichen Schleimsäuremengen lieferten⁴⁾.

Es ist schliesslich noch darauf aufmerksam zu machen, dass der Name » β -Galactan« für das im Vorigen besprochene Kohlenhydrat zur Zeit nicht mehr als recht geeignet betrachtet werden kann. Ich schlage daher vor, denselben durch den Namen »Lupeose« zu ersetzen.

Eine ausführlichere Mittheilung über die im Vorigen kurz dargelegten Versuchsergebnisse soll in den »Landwirthschaftlichen Versuchsstationen« publicirt werden.

Zürich, Agricultur chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

¹⁾ Gesetzt, dass diese Formel die richtige ist, so würde das β -Galactan bei der Inversion 4 Glucose-Moleküle, darunter 2 Galactose-Moleküle und ein Fruchtzucker-Molekül, liefern.

²⁾ Vgl. Landwirthschaftl. Versuchsstationen 36, 423.

³⁾ Es wurde z. B. eines dieser Präparate durch Ausfällung mittelst Strontianhydrats aus einem mit verdünntem Weingeist aus den Lupinensamen dargestellten Extract gewonnen.

⁴⁾ Vgl. Landwirthschaftl. Versuchsstationen 36, 424.